

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19920091152506

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

微型直接甲醇燃料电池及多孔硅的制备研究

Studies on micro direct methanol fuel cell and the
preparation of porous silicon

刘 俊

指导教师姓名: 郭航 教授

专 业 名 称: 精密仪器及机械

论文提交日期: 2012 年 5 月

论文答辩时间: 2012 年 6 月 10 日

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。

摘要

燃料电池是一种通过电化学反应,持续地将燃料和氧化剂的化学能直接转化成电能的发电装置,而微型直接甲醇燃料电池(Micro Direct Methanol Fuel Cell, 简称 μ DMFC)是直接利用甲醇作为阳极燃料的质子交换膜燃料电池,它具有工作时间长,工作温度低,甲醇来源丰富且存储方便,易于微型化和集成,以及产物对环境污染小等优点,是最有希望替代便携式电子设备中使用的传统电源的新型电源之一。

本文首先以 μ DMFC 为研究对象,结合传统燃料电池的数学理论和微尺度流体力学,建立了电池的数学模型。该模型根据动量守恒、质量守恒以及电化学、微尺度流体学,分析了电池温度、甲醇溶液浓度、扩散层和催化层结构参数对 μ DMFC 性能的影响。我们运用 CFD 软件 COMSOL Multiphysics 对模型进行计算,得出如下结果:相对于催化层而言,电池性能在很大程度上依赖于扩散层的参数。在一定范围内,扩散层和催化层的孔隙率适当的增大有益于电池性能提高。

然后,对多孔硅在微型燃料电池的扩散层、催化层、质子交换膜构造中的应用以及多孔硅的制备进行了综述。我们采用单槽电化学阳极腐蚀的方法,在 p 型重掺杂单晶硅片(晶向为 100)基体上制备了多孔硅。通过称重法计算出了多孔硅的厚度和孔隙率,结合多孔硅的 SEM 图片,综合分析了 HF 浓度、腐蚀时间、和腐蚀电流密度对多孔硅参数的影响。

关键词: 微型直接甲醇燃料电池, 数学模型, 多孔硅

Abstract

Fuel cell is a kind of device that can continuously convert chemical energy of fuel and oxidant into electrical energy directly by electrochemical reactions. Micro Direct Methanol Fuel Cell (μ DMFC) was one of the Proton Exchange Membrane Fuel Cell with methanol as anode fuel, which have the advantages as followings: long lasting time, low operating temperature, plentiful sources as well as convenient storage of methanol, easy miniaturization and integration, low pollution and so on, has been identified as one of the most promising candidates substituting conventional power sources applied in portable electronic devices.

In this paper we firstly set up a mathematical model of μ DMFC according to the traditional fuel cell's theories and the micro fluids. With momentum conservation, mass conservation, electrochemistry and micro fluids, the effects of the porous diffusion layers (DLs) and catalyst layers (CLs) on the performance of μ DMFC are studied. We use CFD software COMSOL Multiphysics to compute the mathematical model, and the results show that the cell performance depends strongly on the parameters of DLs rather than CLs. and a higher porosity of DLs and CLs can lead to a better cell performance.

Then the application of porous silicon in fabrication of diffusion layer, catalyst layer and proton exchange membrane of micro fuel cells is introduced. The preparation technique of porous silicon is reviewed. By single chamber electro-chemical anodizing way, porous silicon is prepared in the p-type silicon-chip <100>. Through weighing, the porosity and thickness of porous silicon layers are calculated. According to the observation of the picture of the field scanning electron microscopy (SEM), the impact of HF concentration, corrosion of time and corrosion current density on the thickness and porosity of porous silicon is analyzed.

Key words: Micro direct methanol fuel cell, mathematical model, porous silicon

目 录

第一章 绪论	1
1.1 课题研究背景	1
1.2 燃料电池的历史、现状和未来	2
1.2.1 什么是燃料电池.....	2
1.2.2 燃料电池的分类.....	3
1.3 微型直接甲醇燃料电池	5
1.3.1 微电子机械系统技术.....	5
1.3.2 微型直接甲醇燃料电池及其优点.....	5
1.3.3 微型直接甲醇燃料电池的应用.....	6
1.3.4 微型直接甲醇燃料电池研究面临的主要技术难题.....	7
1.4 论文的研究思路及论文结构	9
第二章 直接甲醇燃料电池的基本理论	11
2.1 直接甲醇燃料电池的基本结构和工作原理	11
2.1.1 直接甲醇燃料电池的基本结构.....	11
2.1.2 直接甲醇燃料电池的工作原理.....	12
2.2 燃料电池的基本理论	14
2.2.1 燃料电池的电动势.....	14
2.2.2 燃料电池的极化分析.....	15
2.3 本章小结	18
第三章 微型直接甲醇燃料电池的数学模型	19
3.1 国内外在该方向的研究现状	19
3.2 微型直接甲醇燃料电池的数学模型的建立	21
3.2.1 模型的计算区域和假设.....	21
3.2.2 模型的控制方程.....	24

3.2.3 模型的边界条件.....	32
3.2.4 模型的求解过程.....	33
3.3 模拟结果与分析	37
3.3.1 阳极流道反应物甲醇的分布.....	37
3.3.2 阴极流道反应物氧气的分布.....	39
3.3.3 不同操作温度对 μ DMFC 性能的影响.....	40
3.3.4 甲醇浓度对 μ DMFC 性能的影响.....	42
3.3.5 扩散层厚度对 μ DMFC 性能的影响.....	43
3.3.6 催化层厚度对 μ DMFC 性能的影响.....	44
3.3.7 催化层孔隙率对 μ DMFC 性能的影响.....	45
3.3.8 扩散层孔隙率对 μ DMFC 性能的影响.....	46
3.4 本章小结	47
第四章 多孔硅的实验室制备	48
4.1 多孔硅概述	48
4.2 多孔硅的制备方法	49
4.2.1 化学浸蚀法.....	50
4.2.2 电化学腐蚀法.....	50
4.2.3 脉冲腐蚀法.....	52
4.2.4 光化学腐蚀法.....	53
4.2.5 水热腐蚀法.....	54
4.3 多孔硅材料在微型直接甲醇燃料电池中的应用	54
4.3.1 气体扩散层.....	55
4.3.2 催化层.....	57
4.3.3 质子交换层.....	58
4.4 多孔硅样品的制备	60
4.4.1 硅片的制备.....	61
4.4.2 实验平台的搭建.....	64
4.4.3 多孔硅电化学腐蚀实验.....	67

4.5 多孔硅样品的分析	67
4.5.1 氢氟酸浓度对多孔硅制备的影响.....	67
4.5.2 电流强度和时间对多孔硅制备的影响.....	69
4.5.3 电压随时间的变化对多孔硅制备的影响.....	70
4.5.4 多孔硅主要参数的研究.....	71
4.5.5 最佳多孔硅形貌图.....	76
4.6 本章小结	77
第五章 总结与展望	78
5.1 论文的主要工作与成果	78
5.2 展望	79
参考文献	80

Table of Contents

Chapter 1 Introduction	1
1.1 Research background	1
1.2 The history, present and future of fuel cell	2
1.2.1 What is a fuel cell	2
1.2.2 The classification of fuel cell	3
1.3 Micro direct methanol fuel cell	5
1.3.1 MEMS technology	5
1.3.2 Micro direct methanol fuel cell and its advantages	5
1.3.3 Micro direct methanol fuel cell applications	6
1.3.4 The main technical problems faced by micro direct methanol fuel cell research	7
1.4 Content and organizational structure of the paper	9
Chapter 2 The basic theory of the direct methanol fuel cell	11
2.1 The basic structure and working principle of the direct methanol fuel cell	11
2.1.1 The basic structure of direct methanol fuel cell	11
2.1.2 The working principle of the direct methanol fuel cell	12
2.2 The basic theory of fuel cell	14
2.2.1 The electromotive force of the fuel cell	14
2.2.2 The polarization analysis of the fuel cell	15
2.3 Summary	18
Chapter 3 The mathematical model of the micro direct methanol fuel cell	19
3.1 Research status	19
3.2 Mathematical model of a micro direct methanol fuel cell	21
3.2.1 The calculation of regional and assumptions of the model	21
3.2.2 The governing equations of the model	24
3.2.3 The boundary conditions of the model	32
3.2.4 The solution process of the model	33

3.3 The results and analysis simulation	36
3.3.1 The distribution of reactants methanol in the anode flow channel	37
3.3.2 The distribution of reactants axygen in the cathode flow channel	39
3.3.3 The different operating temperature on the performance of μ DMFC	40
3.3.4 The influence of methanol concentration on the performance of μ DMFC	42
3.3.5 The influence of diffusion layer thickness on the performance of μ DMFC	43
3.3.6 The influence of catalyst layer thickness on the performance of μ DMFC	44
3.3.7 The influence of catalyst layer porosity on the performance of μ DMFC	45
3.3.8 The influence of diffusion layer porosity on the performance of μ DMFC	46
3.4 Summary	47
Chapter 4 Laboratory preparation of porous silicon	48
4.1 Overview of the porous silicon	48
4.2 Preparation of porous silicon	49
4.2.1 Chemical etching method	50
4.2.2 Electrochemical etching method	50
4.2.3 Pulse etching method	52
4.2.4 Photochemical etching method	53
4.2.5 Hydrothermal etching method	54
4.3 Porous silicon material in a micro direct methanol fuel cell	54
4.3.1 Gas diffusion layer	55
4.3.2 Catalyst layer	57
4.3.3 Proton exchange layer	58
4.4 Preparation of porous silicon samples	60
4.4.1 Preparation of silicon	61
4.4.2 Set up the platform of experiment	64
4.4.3 The electrochemical corrosion test of porous silicon	67
4.5 Analysis of porous silicon samples	67
4.5.1 HF acid concentration on the preparation of porous silicon	67
4.5.2 The current intensity and etching time on the preparation of porous silicon	69
4.5.3 Voltage versus time on the preparation of porous silicon	70
4.5.4 The main parameters of the porous silicon	71
4.5.5 Best porous silicon photography	76

4.6 Summary	77
Chapter 5 Summary and outlook	78
5.1 The work and achievements	78
5.2 Outlook	79
References	80

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 课题研究背景

经济的发展、能源的供应和环境的保护是 21 世纪各国经济社会发展过程中所要面对的主要问题。能源是国民经济发展的动力，也是衡量综合国力和人民生活水平的重要指标。环境的保护已成为当今人类可持续发展的核心，是影响各国能源决策和科技走向的关键因素，也是促进能源科技发展的动力^[1]。

直到 20 世纪六七十年代，由于航天技术及高性能能源的需求以及全球出现能源危机和日益尖锐的生态环境问题后，人们才开始对发电效率高、污染少的燃料电池技术有了新的认识和兴趣。燃料电池是利用燃料和氧化剂进行电化学反应的一种装置，主要废物是水和热，由于燃料电池的是经由电化学反应而不是一般燃烧的方式进行发电，直接将化学能转化为电能，由于不必受卡诺循环的限制，能源转换损失率小，可以较高地输出功率，所以燃料电池不仅是一种干净且环保的新能源，而且是一种可靠的能源转换装置。因此，现在被誉为继火电、水电、核电之外的第四种电力的燃料电池发电正在迅速的兴起。

随着科技的快速发展，为了使得电子产品具有很好的便携性，电子产品变得越来越小，但却仍需消耗大量的电能，这就对其所需要的电源提出了一个新的问题：如何研发生产体积小但能量充足的新式便携式微电源。以手提电脑为例，现今生产的笔记本电脑通常只能待机四个小时（连续操作使用则仅可能使用九十分钟）就需要更换电池，且每次电池的充电都要很费时间。因此高能量密度、长寿命、便携式、微型化的微能源已成为手机等无线微电子器件和微系统发展的技术瓶颈。而朝着微型化方向发展的燃料电池，能够满足体积小且能量充足的条件。目前在这一领域主要以质子交换膜燃料电池和直接甲醇燃料电池为主。

质子交换膜燃料电池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell,简称 PEMFC）因其高功率密度、工作稳定低（只需 50~100℃）、固体电解质、结构简单、电池堆“寿命”长、“零排放”等居多优点而成为目前应用前景广阔的一种燃料电池。

基于这些优点，PEMFC 被认为最适于用做小型便携式固定电源。但是，目前以氢气为燃料的 PEMFC 由于在实际应用中面临燃料的储存、运输以及氢气本身的易燃性等问题，这将成为阻碍氢气为燃料的 PEMFC 广泛应用与商业化的原因。因此在 20 世纪末，基于液态燃料的微型直接甲醇燃料电池（Micro Direct Methanol Fuel Cell，简称 μ DMFC）具有能量密度高、环境污染小、对价格的承受力较高、燃料在运输、储存和使用时安全性好等优点，因而有可能在某些场合得到示范应用并率先实现商业化，并取得长足的发展。

从严格意义上来讲， μ DMFC 是属于 PEMFC 的一种，该电池燃料是采用液态的甲醇和氧气，中间为一层质子交换膜（Proton Exchange Membrane，简称 PEM）。根据不同的需要，阳极燃料的甲醇溶液的浓度可以任意配制，并通过控制甲醇充入电池内部的速度以及温度，以达到最佳的电池性能。由于其发展迅速且具有很大的发展潜力，应用前景十分广泛，现在已经发展成为一个独立的分支。

但是， μ DMFC 实用化和商业化仍然存在很多难题。尤其是在我国，尽管燃料电池的研究工作始于 1958 年，但是在 μ DMFC 研究方面起步比较晚。近几年随着国家在这方面的重视，投资力度逐年加大，目前国内的清华大学、哈尔滨工业大学、中国科学院上海微系统所、中国科学院大连化学物理研究所等研究机构在这方面做了一些研究，取得了一定的进展。我们首次进入这个领域，面临的困难也比较多，主要是在如何提高 μ DMFC 的性能上面做些探究。本课题在“国家自然科学基金—基于 MEMS 的硅基微型燃料电池关键工艺与材料的基础研究”的资助下，我们做了一些研究： μ DMFC 的数值模拟分析、 μ DMFC 的实验室制作、用于 μ DMFC 核心部件膜电极的多孔硅的实验室制备研究。

1.2 燃料电池的历史、现状和未来

1.2.1 什么是燃料电池^[2]

燃料电池就像普通电池一样地工作，把化学能转换成电能，但是它又不同于普通电池。如图 1.1 所示，它借助燃料（如氢气）和氧化剂（如氧气）可持续产

生电流（同时也产生水和热量）。20 世纪 60 年代，美国研制出了首个可实际应用的燃料电池，并在“双子星”和“阿波罗”空间计划中得以使用。从那时候开始，虽然从商业化的角度来看，这仍是非常新的技术，但燃料电池已经被越来越多地用于陆地。随着一些根本的障碍被克服，燃料电池对于某些应用已经更加的可行，而且被逐步开发和商业化。

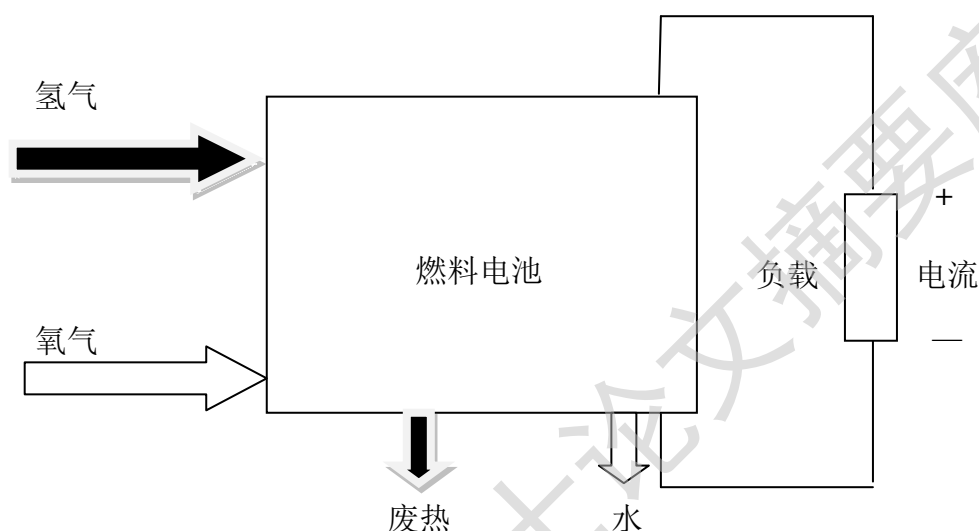


图 1.1 一个燃料电池的输入和输出^[2]

举例来说，1993 年 Ballard Power Systems 公司演示了燃料电池公共汽车。之后，所有主要汽车制造商在 20 世纪 90 年代末和 21 世纪初都开发了燃料电池汽车的样车，并且正在美国、日本和欧洲进行测试。

最近燃料电池的开发和商业化动力日益增强，是因为它还具有以下几个优点：首先是“清洁”的副产品（例如使用纯氢气会生成水），这意味着“零排放”，如果有排放，也是极少的氮氧化合物和硫氧化合物。即使用额外的燃料处理和供给设备，由于没有任何移动部件，他们仍能安静地工作。再者，它们有很好的能量密度和效率，发电效率一般超过 40%，比起传统的内燃机/发电机更好。而且从燃料电池产生的废热可以用于加热目的，因此增加了整体的效率。最后，它们能增加国家能源安全性，因为不同的燃料电池可以使用各种常规和可替代燃料，如氢气、甲醇、乙醇和天然气，而氢气本身可以通过提炼各种不同的可再生能源来获得，这样可以帮助国家减少对外国石油的依赖。

1.2.2 燃料电池的分类

燃料电池最常见的分类方法是按电池所采用的电解质分类。据此,可以将燃料电池分为碱性燃料电池 (Alkaline Fuel Cell, AFC), 一般其电解质为氢氧化钾; 磷酸型燃料电池 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), 其电解质为浓磷酸; 熔融碳酸盐型燃料电池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC), 以熔融的锂-钾碳酸盐或锂-钠碳酸盐为电解质; PEMFC, 其电解质为全氟或部分氧化的磺酸型 PEM; 固体氧化物燃料电池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), 是以固体氧化物为氧离子导体, 如以氧化钇稳定的氧化锆膜为作为电解质。各种燃料电池的技术状态参数见表 1.1。

表 1.1 燃料电池的技术状态参数^[3]

类型	电解质	导电离子	工作温度/℃	燃料	氧化剂	技术状态	可能的应用领域
碱性燃料电池	KOH	OH^-	50~200	纯氢	纯氧	1~100kW 高度发展 高效	航天, 特殊地面应用
质子交换膜燃料电池	全氟磺酸膜	H^+	室温~100	氢气, 重整氢	空气	1~300kW 高度发展 需降低成本	电动车 潜艇动力源, 可移动动力源
直接甲醇燃料电池	全氟磺酸膜	H^+	室温~100	CH_3OH	空气	1~1000W 正在开发。 攻关: 高活性醇氧化电催化剂; 阻醇渗透质子交换膜; 微型电池结构	微型移动动力源
磷酸燃料电池	H_3PO_4	H^+	100~200	重整气	空气	1~2000kW, 高度发展, 成本高, 余热利用价值低	特殊需求, 区域性供电
熔融碳酸盐燃料电池	(Li, K) CO_3	CO_3^{2-}	650~700	净化煤气, 天然气, 重整气	空气	250~2000 kW 正在进行实验, 需延长寿命	区域性供电
固体氧化物燃料电池	氧化钇, 稳定的氧化锆	O_2^{2-}	900~1000	净化煤气, 天然气	空气	1~200kW 电池结构选择, 开发廉价制备技术	区域供电, 联合循环发电

若依照其工作温度范围不同,燃料电池按照温度来分,分为低温(工作温度低于 100°C) 燃料电池,包括碱性燃料电池和 PEMFC; 中温燃料电池(工作温度在 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$), 包括培根形碱性燃料电池和磷酸型燃料电池; 高温燃料电池(工作温度在 $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$), 包括熔融碳酸盐燃料电池和固体氧化物燃料电池^[3]。

1.3 微型直接甲醇燃料电池

1.3.1 微电子机械系统技术

微电子机械系统(Micro Electro Mechanical Systems, 简称为 MEMS) 技术, 是建立在微米/纳米技术(Micro/Nanotechnology) 基础上的 21 世纪前沿技术, 是指对微米/纳米材料进行设计、加工、制造、测量和控制的技术。它可将机械构件、光学系统、驱动部件、电控系统集成成为一个整体单元的微型系统。利用 MEMS 的高精度加工技术可以优化电池内部的结构, 同时基于 MEMS 技术的微型泵的使用可以进一步提高燃料电池的燃料和氧化剂的供给效率, 一些外围微电子器件(如控温、控流元件等) 还可以与燃料电池集成, 使得系统的体积大大减小, 因此探索基于 MEMS 技术的微型燃料电池成为近些年来国内外研究的热点课题^[4]。

MEMS 技术最早起源于 1959 年美国物理诺贝尔奖获得者 R. Freymann 提出的制造微型机械的设想。1962 年, 世界上第一个真正的硅基微型压力传感器问世, 随后, 科学家们相继研发出了微型梁、微型齿轮等机械器件。随着二十世纪微机械加工技术、80 年代表面微机械加工技术的出现, MEMS 技术得以快速发展。1989 年, NSF 召开了年度讨论会议, 后在其年度总结报告中提出“微电子技术应用于电子、机械系统”的概念, 自此一个新的学术名词 MEMS 得以产生。现在成熟的 MEMS 工艺与燃料电池的结合, 使得微型直接甲醇燃料电池研究逐渐成为新的跨学科研究方向。

1.3.2 微型直接甲醇燃料电池及其优点

随着电子产品如移动电话、平板电脑以及微型传感器、物联网等 MEMS 技术的迅猛发展, 对于微能源提出了越来越高的要求, 而传统电池因各自的原因作

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库